

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-084246

(43)Date of publication of application : 13.07.1977

(51)Int.Cl. C08L 77/10
B29D 7/02
C08J 5/18

(21)Application number : 51-000942

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.01.1976

(72)Inventor : ASAKURA TOSHIYUKI
KOBAYASHI HIROAKI

(54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYAMIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form aromatic polyamide films having high tenacity, excellent resistance to heat and consistent quality from an aromatic polyamide that is soluble in an organic solvent and consists mainly of components bearing chlorine containing substituents on the aromatic rings and a minor proportion of copolymerization components bearing no chlorine substituents.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫特許公報(B2) 昭56-45421

⑤Int.Cl.³C 08 J 5/18
/C 08 G 69/32

識別記号

庁内整理番号

7415-4F
7019-4J

②④公告 昭和56年(1981)10月26日

発明の数 1

(全6頁)

1

④芳香族ポリアミドフィルムの製造方法

②特 願 昭51-942

②出 願 昭51(1976)1月7日

公 開 昭52-84246

③昭52(1977)7月13日

⑦発 明 者 朝倉敏之

大津市園山2-10

⑦発 明 者 小林弘明

大津市園山2-15

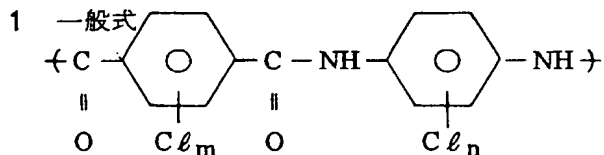
⑦出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2
番地

⑥引用文献

特 開 昭52-82953(JP,A)

⑦特許請求の範囲



を構成成分単位(ここでm、nは0~3の整数であり同時には0にならない)として60%以上

90%未満含み、残りは芳香核に置換基をもたない共重合アミドを構成成分単位とする芳香族ポリ

アミドからなる有機溶媒系溶液から湿式又は乾湿式製膜することを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は均質な芳香族ポリアミドフィルムを有30
機溶液製膜する方法に関するものである。

従来から芳香族ポリアミドはその耐熱性・機械的強度が強いと予想され特にp(パラ)結合を主体とするものは繊維では実用的なものまで出現するに到っている。しかしフィルムに於ては、特に35
p結合を主体とするものは溶解性が悪く有機溶媒系の溶液から均一ですぐれた特性を有するフィル

2

ムを得ることは困難であつた。

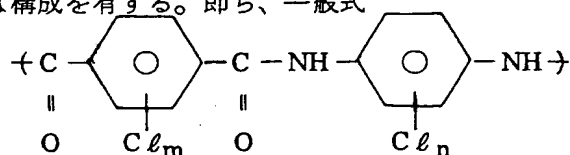
例えば、核無置換のp結合を主体とする芳香族ポリアミドは濃硫酸、フツ化水素、メタンスルホン酸のごとき強酸溶媒を使用せざるを得ないが、

5 係る強酸を使用すれば、装置の腐蝕及び人体への危険性ははなはだしく実用的でなく、それに係るポリマに有機溶媒を使用し得たとしても、核ポリマや含有無機塩等の析出が惹起し、更にゲル化現象を生じ相分離等を起こす欠点を有し、すぐれた
10 フィルム特性を有する均一なものは実質的に得られないのが実状である。

本発明者等は係る従来欠点に鑑み、鋭意研究した結果、p結合主体の芳香族ポリアミドにおいても塩素置換基を有する成分を主成分とし、さらに
15 核に置換基を有さない共重合成分を加えると有機溶媒に溶解しやすくなり、その量が10%を越えた場合特にすぐれ、通常の溶液製膜法を適用し得るまでになることを見出し、本発明に到達したものである。しかしここで得られるフィルムの最終的な機械強度は共重合成分の増加と共に低下するため40%未満に押えなくてはならない。

本発明は上記従来欠点を解消し高強度で、耐熱性のすぐれた均質なフィルムを、取扱いの容易な有機溶媒系溶液から製膜することを目的とするものである。

本発明に係る目的を達成するために、次のような構成を有する。即ち、一般式



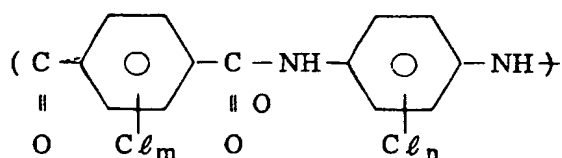
を構成成分単位(ここでm、nは0~3の整数であり同時には0にならない)として60%以上

90%未満含み、残りは芳香核に置換基をもたない共重合アミドを構成成分単位とする芳香族ポリアミドからなる有機溶媒系溶液から湿式又は乾湿式製膜するものである。

3

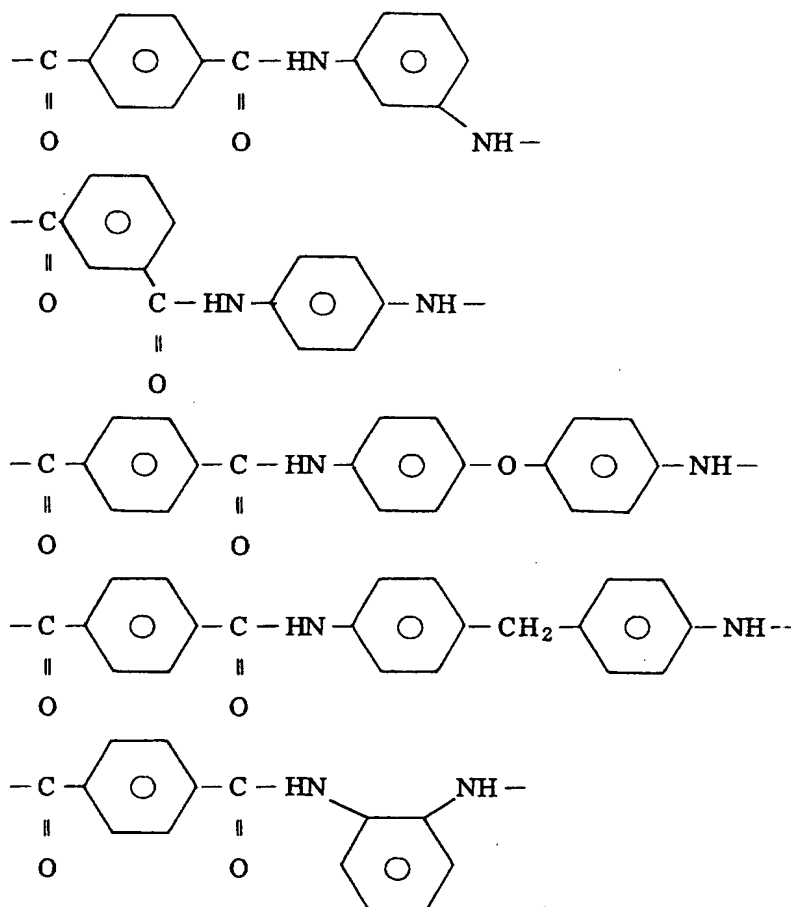
4

本発明を構成するポリマは有機溶媒系に可溶であることに特徴を有するものであり、そのために用いられるポリマとしては一般式



を主構成成分単位とするものである。ここで主構成成分単位とは全構成成分のうち60%以上90%未満含むことを意味している。上記くり返し単位当たり少なくとも片方には塩素を含んでいることが必要であり、またm、nはそれぞれ3以下であつて、かつ同時に0とならないものである。この構造を構成するために使用される単量体としては 15 テレフタル酸クロリド、2-クロロテレフタル酸クロリド、2,5-ジクロロテレフタル酸クロリド、*

* 2,6-ジクロロテレフタル酸クロリド等やp-フェニレンジアミン、2-クロロp-フェニレンジアミン、2,5-ジクロロp-フェニレンジアミン、2,6-ジクロロp-フェニレンジアミンなどが挙げられる。塩素含有量が少ない時や対称性のよい場合には上記成分のみを含む単独重合体にあつては有機溶媒系溶液の高濃度のものは異方性を示すなどフィルム化は困難なものとなつてしまう。しかしこのような成分を主体とするものであつても、本発明のように共重合体により溶液の熱安定性が向上し、かつ等方性溶液を提供することができる。このような目的のために選ばれる共重合成分単位は種々考えられるが、本発明では核に置換基を持たないアミド結合成分単位を上記共重合成分単位と定義するものであり、係る共重合成分単位には例えば次のような構造単位が挙げられる。



係る共重合成分単位は全ポリマ中10%より多く40%以下の範囲に含有されていることが重要である。即ち、該共重合成分単位が10%以下となればポリマの溶解性が低下し、有機溶媒に不溶

となり、かつ溶液安定性に欠け、安全に製膜することができず、更に40%を越えた場合は強力及び耐熱性が低下して問題である。

これら構成成分単位を含む共重合体は通常の低

5

温溶液重合法、界面重合法などによつて用意されることが出来るが、有機溶媒中での重合の方が重合溶液がそのまま製膜に使用出来る点で便利である。即ち界面重合法をとつた場合などは再沈澱させたポリマを再び有機溶媒系に溶解させなくてはならない。本発明の目的とする溶液の安定性に関しては上記共重合体と有機溶媒だけでは十分でなくさらに溶解性や安定性を増加させるために無機塩の添加が好ましい。無機塩としてはポリマ当り20～150重量%が適当であり少なすぎればゲル状物の増加、多すぎると未溶解無機塩の析出など不都合な問題が起きる。

有機溶媒としては極性非プロトン系、特にアミド系の溶媒がすぐれており、例えばN-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラメチル尿素、γ-ブチロラクトンなどが挙げられ、無機塩としてはアルカリあるいはアルカリ土類金属のハロゲン化物などが適当であり、例えばLiCl、CaCl₂、MgCl₂などである。

実用的な強度をもつフィルムを得るためのポリマとしては極限粘度(0.5g/100mlの濃硫酸中、30℃でウペローデ型粘度計により測定した値)で1.0以上が必要であるが、このようなポリマを使用した場合溶液中のポリマ濃度は2～40%程度が通常使用可能な範囲である。しかし本発明のポリマ組成を上記に従つて満足させても本発明の目的を充分達成することは出来ない。即ち本発明は係るポリマ組成を有機溶媒系溶液に於て実質的に析出のない範囲で製膜しなくてはならない。

製膜用原液は、その取扱ひ中、すなわち濃縮や乾燥加熱さらには加熱輸送中には100℃以上、時には300～400℃にも加熱される場合があり、ポリマや無機塩の析出、原液の不透明ゲル化、相分離などの問題を起こすことがある。このような問題が発生すると最終的には均一な高強力、耐熱性フィルムは得られない。従つて本発明の該ポリマ有機溶媒溶液(原液)は室温での該液濁度と加熱された後(熱履歴)の該液濁度との比較(濁度変化)において、その変化は5倍以下～0好ましくは2.5倍以下～0であることが、本発明のフィルム製膜性及びフィルム特性の点から重要である。具体的に第1図により説明する。

6

第1図は実際にポリマ溶液が製膜時に受ける熱履歴範囲(斜線部分)を示すものであり、本発明においてはかかる範囲内で、上記濁度変化を5倍以下好ましくは2.5倍以下にあるように、該ポリマ溶液を調整する必要がある。即ち第1図の斜線範囲の何処か1点の条件下で、濁度変化を5倍以下に該溶液を調整し、その条件を製膜中にポリマ溶液が受ける熱履歴に適用し、製膜時の各条件を設定することにより、本発明の目的を完全に遂行することができるものである。従つて製膜に使用すべきポリマ溶液第1図に示す範囲内のあらゆる点で濁度変化が5倍を越す様になれば実用的に製膜に供する事は出来ない。

本発明のポリマ組成を使用すればこの範囲内のある領域では濁度変化を実質的に0にすることも可能である。

このような濁度変化範囲にある該ポリマ溶液系の構成は大よそ、該ポリマ(重量)に対して溶媒が0.8～50倍量で無機塩が同様に0.2～1.7倍量含まれた系においてみられる。

上述の濁度とはヘイズメータなどを使用し光線透過率により測定する事が出来る。また溶液は各々の温度条件下に保温されたガラスセル(5mm厚み)中へ入れて測定し下式により濁度を計算することが出来る。

$$\text{濁度}(\%) = \left(\frac{T_d}{T_t} - \frac{T_f}{100} \right) \times 100$$

ここでT_tは全透過光量、T_dは拡散光量、T_fは計器ファクターを示す。本発明という係る濁度変化は何らかの添加物による変化を含まないもので、単純に熱履歴、又は経時変化によるものだけに限定する。

以下湿式法及び乾湿式法によつて製膜する場合について説明する。

湿式法で製膜する場合は核原液は賦型口金から出ると直ちに製膜用浴中に導入されるか又はそのまま空気層を通じて該浴中へ導入されるか、又は該浴中で賦型口金から該原液を押し出す方法等がある。この浴は一般に水系媒体からなるものであり、水の他に水溶性のアルコール、グリコール等の有機溶媒や更に無機塩等を含有していてもよい。しかし一般には水分量は30%以上好ましくは50%以上含有されているものであり、該浴温度は通常0～100℃で使用される。

上記製膜用浴ではフィルム中に含有された無機塩及び一部の有機溶媒の抽出作用機能も同時に有するので、その拡散速度を調整することが上記失透現象やスキナーコアの発生防止に有効である。

該拡散速度の調整は該浴組成を上記の如く水分量、有機溶媒や無機塩等の添加量で適宜決定することによつて可能である。

更に良質なフィルムを得る場合には該原液を一旦冷却ロール上に押し出し、冷却固化させた後、上記湿式浴中に導入する方法が採用される。一般に得られたフィルムは次いで200～500℃で乾燥や延伸等の処理がなされる。

乾湿式法で製膜する場合は該原液は賦型口金から適当なロール等の支持体上に押し出し被膜に形成される。該支持体の材質、形状は限定する必要はないが、一般にはガラス、金属等からなるものが適当である。かかる支持体は溶媒沸点±100℃以下の温度でかつ製膜用原液温度以上に加熱保持された場合、製膜性の点で好ましい。また被膜形成方法としては上記の他にロールコーティング法、ナイフコーティング法、アプリータ、口金による方法及びこれらを併合した方法等がある。

かかる被膜層を次いで乾式過程に供給する。そして、かかる被膜層から溶媒を飛散させて濃縮し、被膜を自己支持性のものにする。この場合フィルム表面から急激に溶媒が飛散しないように調節する必要がある。通常室温以上で溶媒の沸点±100℃以下の温度にて処理されるが、減圧～常圧までの雰囲気下で溶媒の沸点を大きくは越えない温度領域で行えばよく、一般に室温～300℃である。均質なフィルムはフィルム厚さが大きくなる程困難になるが、かかる場合には上記溶媒飛散速度を小さくすれば改善される。即ち低温で長時間乾燥するのである。

上記乾式過程を終えたフィルムは支持体から剝離されて、湿式過程に導入される。ここでフィルム中に含有されている無機塩が除去される。湿式浴は前記湿式製膜用浴と同じ組成よりなるものであつて、更にかかる脱塩操作における脱塩速度を調整するために水溶性の有機溶媒や無機塩等を添加することも前記同様である。脱塩速度は該浴温度に依存し、温度が高い程速くなり、通常は室温～100℃で操業する。この湿式過程では剝離されたフィルムは該浴中に緊張下で浸漬し、フィル

ム中の無機塩を1000 ppm以下好ましくは500 ppm以下にする。

得られたフィルムは200～500℃で乾燥(延伸を含む)し最終製品とする。

このようにして得られたフィルムは透明性にすぐれかつポイドのない極めて均一なフィルムである。

以下実施例により本発明を更に説明する。

実施例 1

乾燥したN-メチルピロリドン500 mlに2クロルp-フェニレンジアミン1.41 g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン3.96 g、無水塩化リチウム10 gを窒素気流下に攪拌溶解させる。0℃に冷却したこの溶液中へテレフタル酸クロリド20.30 gを一時に添加し攪拌を続けると内容物は次第に粘稠になつてくる。添加後そのまま2時間攪拌を続けた後室温まで昇温し4.8 gの固体状水酸化リチウムを加え発生する塩化水素を中和した。この原液をミキサー中で多量の水と共に攪拌しポリマを再沈させ減圧下に乾燥した。このポリマは濃硫酸中、25℃で3.5の極限粘度を有していた。

ポリマ5 g、塩化リチウム5 g、N-メチルピロリドン95 gを室温下に攪拌し均一溶液とした。この溶液を150℃にて2時間加熱したところ、濁度の変化はまったくなかつた。次にこの溶液をガラス板上へ200 μの厚みに均一に流延し120℃にて30分間加熱しN-メチルピロリドンの85%を飛散させた後もフィルム中には濁度測定で有意差のある程の曇りは見られなかつた。このフィルムをガラス板よりはくりし室温の流水中へ10分間放置後、定長下に300℃、5分間加熱し10 μのフィルムを得た。このフィルムは室温で45 kg/mm²の破断強度、250℃で33 kg/mm²の強度を示し高強力、耐熱性の均一フィルムであつた。

比較実施例 1

本例は実施例1と同一結合型式のポリアミドであるが核無置換ポリアミドの例を示したものである。実施例1と同様に乾燥したN-メチルピロリドン500 mlにp-フェニレンジアミン8.64 g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン3.96 g、無水塩化リチウム10 gを溶解させ、0℃にてテレフタル酸クロリド20.30 gを加え攪拌した。

酸クロリドの添加と同時に糸は白濁しポリマが析出してくる。このため製膜原液としてこのままでは使用出来ない。ポリマ5gを水により再沈乾燥後、塩化リチウム5g、ヘキサメチルホスホルアミド9.5gを混合し室温下に攪拌したがポリマは大部分不溶でありこの混合液からのフィルム化は不可能であつた。なお得られたポリマは濃硫酸中0.5g/100mlにて2.3の極限粘度を示した。

比較実施例 2

本例は核に塩素置換基を持つが単独重合体であり非常に析出しやすい例を示したものである。

乾燥したNメチルピロリドン500ml中へ2,6-ジクロロp-フェニレンジアミン17.70g、塩化リチウム15gを溶解し、-5℃にてテレフタル酸クロリド20.30gを一時に添加し、そのまま1.5時間攪拌を続けたところ均一な粘稠溶液が得られた。次いでこの溶液をガラス板へ200μに均一に流延し80℃のオーブン中へ2分間入れたところフィルムは白濁し曇価で表わすと熱履歴を受けてない原液の6.5倍となつた。この白濁したフィルムを大量の5℃の水中へ5分間浸漬、さらに室温の流水中へ10分間浸漬して脱塩を行なつた。次に300℃にて5分間定長下に加熱して11.5μのフィルムを得たが白濁したフィルムであつた。このフィルムは12kg/mm²の強度を示したがもろいフィルムであつた。

実施例 2

乾燥したN、N'-ジメチルアセトアミド500ml、塩化リチウム30g、2-クロロpフェニレンジアミン12.113g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル3.00gを溶解させ0℃に保ち、テレフタル酸クロリド20.30gを30分ごとに2回に分けて添加した。1時間そのまま攪拌しポリマ溶液を得た。攪拌ミキサー中に大量の水と共にこの溶液を入れポリマを再沈させ乾燥後、ポリマ5g、塩化リチウム5g、ジメチルアセトアミド9.5gを混合し室温にて均一な溶液に溶解した。この液を80℃、10分間、100℃、10分間、160℃、10分間各々加熱したが濁りはまったく見られなかつた。この溶液をガラス板上へ均一に流延し120℃のオーブン中20分間加熱し一部溶媒を飛散後透明なフィルムをはくりした。このフィルムを室温の流水中へ10分間浸漬後定長下に300℃、5分間加熱し17μの透明フィルムを得た。このフィルムは室温で40kg/mm²、200℃中で38kg/mm²の強度を示す高強力、耐熱性フィルムであつた。

図面の簡単な説明

第1図はポリマ溶液から製膜する際のポリマ溶液が受ける熱履歴範囲(斜線)を示すものである。図中xは温度(℃)、yは時間(分)を表わす。

①は10gy=5/x ②はx=200 ③はy=120で表わされる関数である。

第1図

